



## بررسی ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با کروم تهیه شده به روش سل ژل در دماهای بازپخت متفاوت

محبوبه یگانه<sup>۱\*</sup>، فاطمه بدیعیان باغ‌سیاهی<sup>۱</sup>، ملیحه موسوی<sup>۲</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۲/۱، نسخه نهایی: ۹۷/۵/۱۰)

**چکیده:** گسترش پاسخ نوری فوتوکاتالیزورهای بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم به ناحیه مرئی با بهره بالا در تمام گستره جذب طیف الکترومغناطیسی نور، یکی از اهداف پژوهشی سال‌های اخیر است. در این پژوهش به منظور افزایش جذب نوری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل سنتز و با کروم آلاینده شده و در دماهای مختلف ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ °C بازپخت شدند. با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ به ۸۰۰ °C همراه با تغییر فاز نمونه‌ها از آاناتاز به روتیل، اندازه ذرات نیز افزایش یافت. در اغلب پژوهش‌ها از فاز آاناتاز برای بررسی فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری استفاده می‌شود و به عنوان فاز مطلوب دی‌اکسید تیتانیوم برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری معرفی شده است، در حالی که با توجه به افزایش جذب نوری که در طیف بازتاب پخشی فاز روتیل در این پژوهش دیده شد و با توجه به ویژگی‌های ساختاری روتیل، این فاز دی‌اکسید تیتانیوم نیز می‌تواند به عنوان گزینه مناسبی برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری پیشنهاد شود.

**واژه‌های کلیدی:** دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با کروم؛ پراش پرتو X؛ میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی؛ طیف سنجی بازتاب پخشی.

### مقدمه

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن در کاربردهای فوتوکاتالیزوری، نورتابی، نانو حسگرها، سلول‌های خورشیدی و غیره، مورد علاقه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱-۳].

مشاهده رفتار مغناطیسی دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده به فلزات واسطه با دمای کوری بالاتر از دمای اتاق، پژوهشگران را به سمت بررسی‌های بیشتر نظری و آزمایشگاهی فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری و ویژگی‌های الکترونی دی‌اکسید تیتانیوم آلاینش شده با فلزات واسطه سوق داده است [۴].

دی‌اکسید تیتانیوم به طور طبیعی در سه ساختار آاناتاز، روتیل و بروکایت وجود دارد [۵]. به دلیل معایبی چون عدم فعالیت فوتوکاتالیزوری در برابر نور مرئی که از گاف نواری پهن

آن ریشه می‌گیرد و همچنین بازترکیب سریع الکترون-حفره‌های نوری، کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم در اهداف فوتوکاتالیزوری محدود شده است [۶]. بنابراین یکی از مهم‌ترین اهداف پژوهشی در زمینه فوتوکاتالیزورهای بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم، گسترش پاسخ نوری آن به ناحیه مرئی با بهره بالا در تمام گستره جذب نوری است. در دهه گذشته بسیاری از گروه‌های پژوهشی دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده به آنیون‌هایی چون N, S, F و P که به روش‌های مختلف سنتز شده‌اند، را بررسی کرده‌اند. نتایج این پژوهش‌ها بیانگر افزایش جذب در ناحیه مرئی و فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری در ناحیه مرئی و فرابنفش بوده است. پدیده خوردگی نوری که در دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده به آنیون‌ها روی می‌دهد، موضوعی است که مانع از کاربرد این مواد در فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۵۵۷۳۲۹۰، پست الکترونیکی: mahboubeh.yeganeh@yahoo.co.uk

می‌شود. در حالیکه پدیده خوردگی در مورد دی‌اکسید تیتانیوم آرایش شده کاتیونی نمود نمی‌یابد [۷]. بنابراین آرایش کاتیونی با فلزات واسط موضوعی بسیار ارزشمند برای بررسی و پژوهش است. نتایج ناهمخوان بسیاری که تا کنون منتشر شده است، نیاز بیشتر برای بررسی در این زمینه را نشان می‌دهد. کروم یکی از عناصر واسط است که می‌تواند عملکرد دی‌اکسید تیتانیوم در کاربردهای مختلف فوتوکاتالیزوری را بهبود بخشد. به منظور بهینه‌سازی اکسید تیتانیوم، مطلوب است که کروم در شبکه اکسید تیتانیوم جایگزین گردد. ویژگی‌های فیزیکی اکسید تیتانیوم علاوه بر آلیاژدیگی آن، وابستگی شدیدی به اندازه ذرات دارد که به نوبه خود متأثر از روش سنتز است. در این پژوهش از روش سل-ژل برای تهیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده است. در این روش، هنگام تهیه محلول‌ها، ناخالصی در سطح ملکولی وارد فرآیند سنتز می‌شود و نمونه‌ها به طور یکنواخت آلیاژده می‌شوند. اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) و همچنین با استفاده از پراش پرتو X بررسی شدند. پهن‌شدگی قله پراش به دلیل انحراف از بلورینگی کامل، ناشی شده و با توجه به اینکه بلورک‌ها محدود به اندازه معین هستند و بر خلاف بلور کامل در تمام جهات به طور بی‌نهایت گسترش نیافته‌اند، ایجاد می‌شوند [۸]. با بررسی پهنای قله پراش می‌توان علاوه بر اندازه بلورک‌ها اطلاعاتی در مورد کرنش شبکه نیز به دست آورد.

در این پژوهش، علاوه بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلیاژده با ۱ و ۵٪ کروم، اثر بازپخت در دماهای مختلف ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ °C نیز بررسی شد. با افزایش دمای بازپخت، گذار آاناتاز به روتیل روی می‌دهد. فاز روتیل کمتر برای فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری بررسی شده است. بنابراین در این کار، ویژگی‌های فیزیکی فازهای آاناتاز و روتیل بررسی و مقایسه می‌شوند. همچنین با استفاده از نتایج طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS)، ورود یون‌های کروم به داخل شبکه  $TiO_2$  بررسی شد.

### روش بررسی

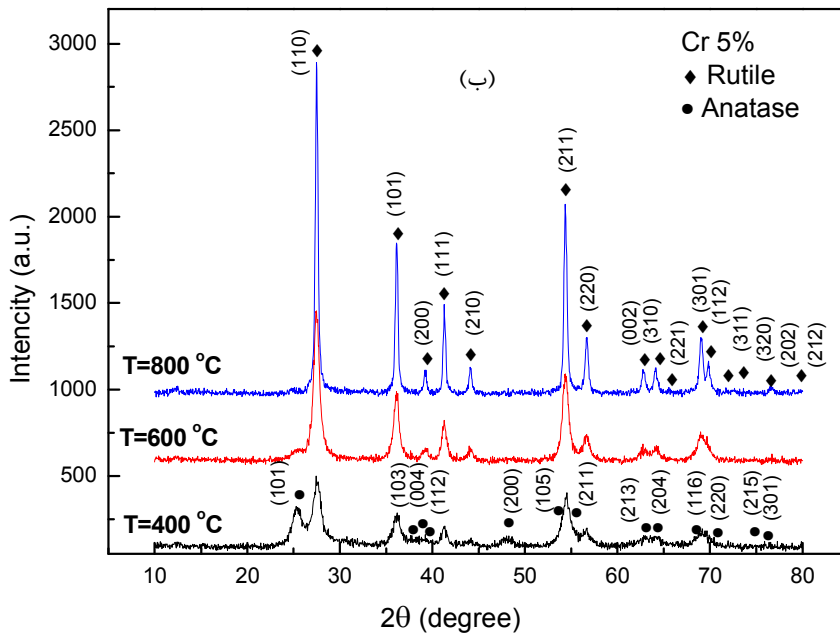
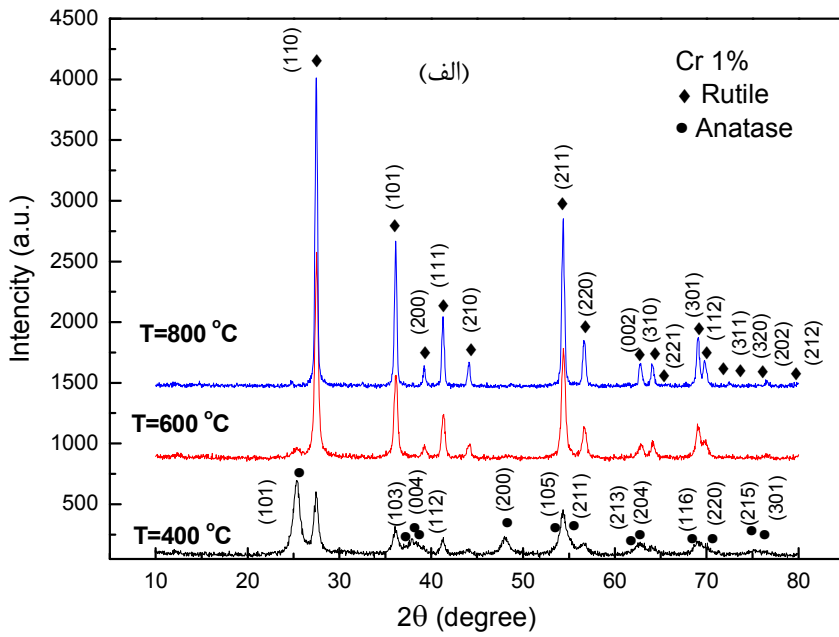
نانوذرات  $TiO_2$  آلیاژده با کروم توسط روش سل-ژل در نسبت‌های مولی Cr/Ti مختلف ۱ و ۵٪ سنتز شدند. سل اولیه از کلرید کروم (III)، تتراایزوپروپیل ارتوتیتانات ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ )، اتانول، اسید سیترات و استیل استن

ساختار بلوری پودرهای آماده شده توسط پراش پرتوی X با دستگاه D8 advance Bruker با پرتو  $CuK\alpha$  با طول موج ۰/۱۵۴۰۱۵۶ nm بررسی شد. داده‌های الگوی پراش با استفاده از نرم افزار شبیه‌سازی CELREF تحلیل شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی و الگوی پراش الکترونی نمونه‌ها توسط یک میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی تفنگ گسیل میدانی (FEG TEM) مدل ۲۱۰۰ که در ۲۰۰kV کار می‌کند، ثبت شد. طیف‌سنجی بازتاب پخشی نیز با دستگاه Avantes مدل Avaspec-2048-TEC انجام شد.

### بحث و بررسی

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های با ناخالصی ۱ و ۵٪ کروم که در دماهای ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ °C بازپخت شده‌اند در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. نمونه‌های باز پخت شده در دمای ۴۰۰ °C هم فاز آاناتاز و هم روتیل را با غلبه فاز آاناتاز به ویژه در نمونه ۱٪ کروم نشان می‌دهند. با افزایش دمای باز پخت به ۶۰۰ °C افزایش می‌یابد، فاز روتیل به آاناتاز غالب می‌شود. بالاخره در دمای بازپخت ۸۰۰ °C فاز آاناتاز ناپدید می‌شود.

نمونه‌ها هیچ قله پراش کروم‌دار یا ترکیبات کروم را نشان نمی‌دهد که بیانگر تشکیل محلول جامد کروم- تیتانیوم است که در آن یون‌های کروم در شبکه بلوری دی‌اکسید تیتانیوم مشارکت دارند و به دلیل شعاع یونی مشابه کروم با تیتانیوم، جایگزین آن می‌شوند. جدول ۱ فاز و ثابت‌های شبکه در نمونه‌های مختلف آرایش شده با کروم و دماهای بازپخت مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر ثابت شبکه در اثر ورود یون‌های کروم به شبکه دی‌اکسید تیتانیوم افزایش می‌یابند که با توجه بزرگتر بودن جزئی شعاع یونی  $Cr^{3+}$  در مقایسه با شعاع یونی  $Ti^{4+}$  توضیح داده می‌شود.



شکل ۱ طیف پراش پرتو X نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم با ناخالصی الف) ۱٪ و ب) ۵٪ کروم.

جدول ۱ ویژگی‌های ساختاری و فازی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده به ۱ و ۵٪ کروم و بازیخت شده در دماهای ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰°C

نسبت مولی (Cr/Ti)%	دمای بازیخت (°C)	ساختار بلوری	a (Å)	b (Å)	c (Å)
۱	۴۰۰	آناناز	۳,۷۸۲	۳,۷۸۲	۹,۴۸۹
		روتیل	۴,۵۷۵	۴,۵۷۵	۲,۹۵۷
۱	۶۰۰	روتیل	۴,۵۹۱	۴,۵۹۱	۲,۹۵۸
۱	۸۰۰	روتیل	۴,۵۹۲	۴,۵۹۲	۲,۹۶۰
۵	۴۰۰	آناناز	۳,۷۹۹	۳,۷۹۹	۹,۶۷۶
		روتیل	۴,۵۸۹	۴,۵۸۹	۲,۹۴۳
۵	۶۰۰	روتیل	۴,۵۸۳	۴,۵۸۳	۲,۹۵۸
۵	۸۰۰	روتیل	۴,۵۹۹	۴,۵۹۹	۲,۹۶۱

می‌گیرد [۹]. در این روش پهن شدگی‌های حاصل از محدودیت اندازه و نقص بلوری مستقل از هم در نظر گرفته می‌شوند، بنابراین داریم

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (2)$$

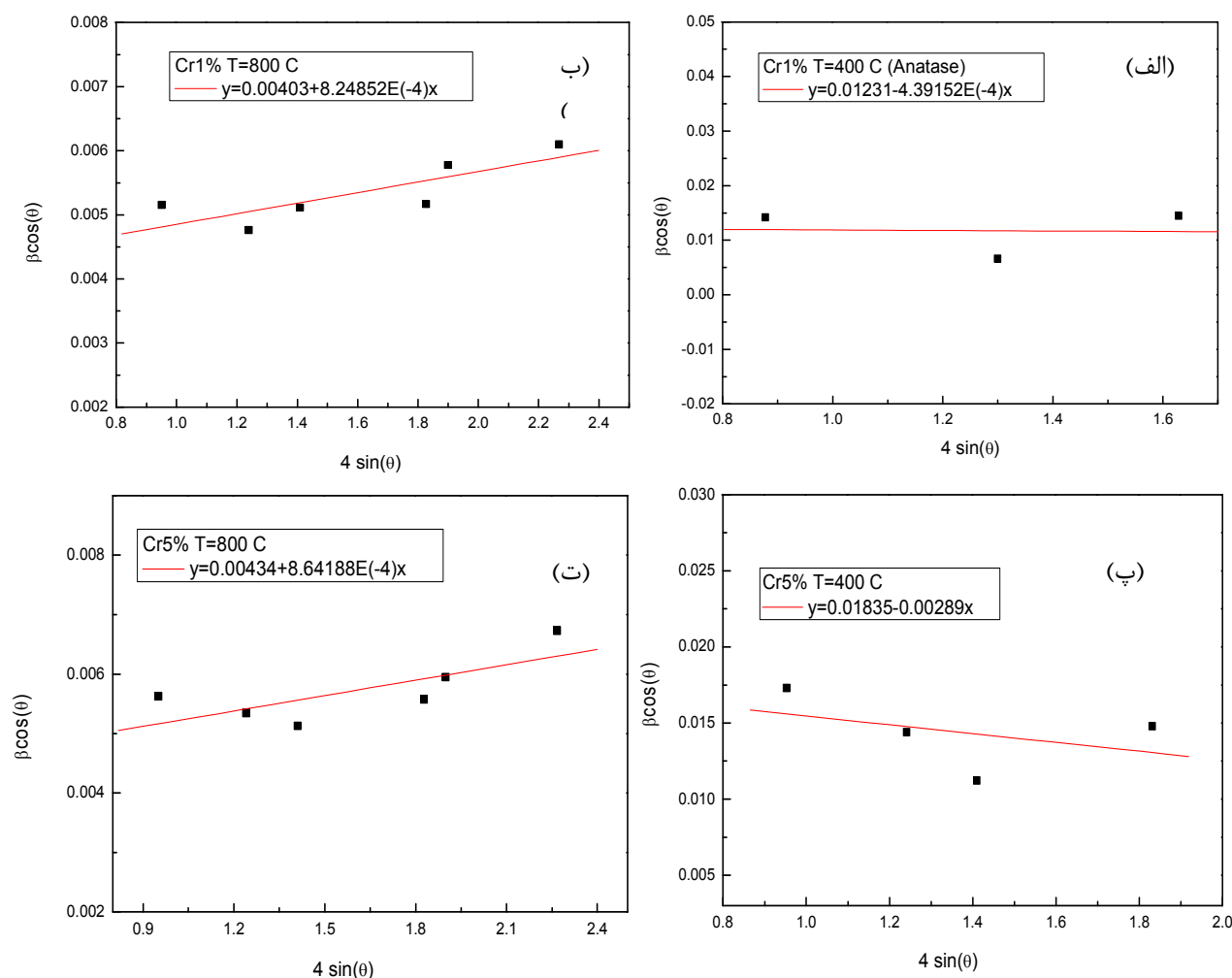
در این معادله که با نام معادله تغییر شکل یکنواخت (UDM) شناخته می‌شود، کرنش به صورت یکنواخت فرض شده است. اندازه بلورک از عرض از مبدأ برازش خطی مقادیر  $\beta_{hkl} \cos\theta$  نسبت به  $4\varepsilon \sin\theta$  و کرنش ( $\varepsilon$ ) با محاسبه شیب خط برازش شده، به دست می‌آید. شکل ۲ نمودارهای برازش شده برای نمونه‌های با ناخالصی ۱ و ۵٪ که در دماهای ۴۰۰ و ۸۰۰ °C برازش شده‌اند را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از محاسبات نمودار UDM در جدول ۲ آورده شده است.

اندازه میانگین نانو ذرات سنتز شده توسط رابطه شرر محاسبه می‌شود:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos\theta} \quad (1)$$

که  $\lambda$  طول موج پرتو X و  $\beta_D$  تمام پهنای در نیم شدت بیشینه است. محاسبات نشان می‌دهد که اندازه میانگین نانوذرات با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ تا ۸۰۰ °C از ۱۴۱۰۵۳ تا ۲۷۱۲۷ نانومتر در نمونه ۱٪ کروم و از ۱۰۱۲۸ تا ۲۵۱۴۹ نانومتر در نمونه ۵٪ کروم افزایش می‌یابد.

پهن‌شدگی قله پراش پرتو X در معادله شرر، فقط به محدودیت در اندازه بلورک نانوذرات نسبت داده می‌شود، در حالیکه در روش ویلیامسون-هال برای محاسبه اندازه بلورک‌ها، هم اثر پهن شدگی قله پراش به دلیل محدود بودن اندازه ذرات و هم پهن شدگی به علت نقص‌های بلوری مورد توجه قرار



شکل ۲ نمودارهای برازش شده به روش ویلیامسون-هال برای نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  (الف) ۱٪ کروم در دمای ۴۰۰ °C، (ب) ۱٪ کروم در دمای ۸۰۰ °C، (پ) ۵٪ کروم در دمای ۴۰۰ °C، (ت) ۵٪ کروم در دمای ۸۰۰ °C.

جدول ۲ اندازه ذرات و کرنش شبکه نانوذرات Cr:TiO<sub>2</sub>

نسبت مولی % (Cr/Ti)	دمای بازپخت (°C)	مدل شرر اندازه بلورک (nm)	مدل ویلیامسون-هال	
			اندازه بلورک (nm)	کرنش (%)
۱	۴۰۰	۱۴,۰۵	۱۱,۷۶	-۰,۰۴۳۹
۱	۶۰۰	۱۹,۶۸	۲۲,۶۶	۰,۰۶۱۲
۱	۸۰۰	۲۷,۲۸	۳۵,۹۳	۰,۰۸۲۴
۵	۴۰۰	۱۰,۲۸	۷,۸۹	-۰,۰۲۸۹۰
۵	۶۰۰	۱۳,۰۲	۱۱,۴۱	-۰,۰۱۱۲۰
۵	۸۰۰	۲۵,۴۹	۳۳,۳۷	۰,۰۸۶۴

از تبدیل ریاضی داده‌های بازتاب پخشی و مقایسه داده‌های تبدیل یافته برای طول موج‌های متفاوت انجام شد. یکی از مفیدترین تبدیل‌های داده‌های بازتاب پخشی توسط نظریه کوبلکا-مانک ارائه گردیده است. این نظریه هنگامی قابل استفاده است که ابعاد ذرات مورد بررسی قابل مقایسه یا کوچکتر از طول موج نور فرودی باشند. در این حالت از بازتاب پخشی، دیگر مشارکت بازتاب، شکست و پراش (یعنی پراکندگی) مجزا نیستند.

در این نظریه فرض می‌شود که یک لایه از مخلوط ذرات با ضخامت  $du$  در جهت عمود بر سطح، مورد تابش قرار گیرد، شار پخشی رو به پایین  $i$ ، توسط جذب با عامل  $k$  همچنین با یک مقدار  $s$  در جهت عمود بر سطح، مورد تابش قرار گیرد،  $k$  و  $s$  ضرایب جذب و پراکندگی هستند. در پاسخ معادله دیفرانسیلی این نظریه، بازتاب  $R$  برحسب تابعی از بازتاب در پس زمینه زیر لایه، ضخامت لایه،  $k$  و  $s$  بیان می‌شود. در حالت حدی نمونه‌های بی‌نهایت ضخیم، ضخامت هیچ تأثیری در مقدار  $R$  ندارد. در این حالت معادله کوبلکا-مانک در هر طول موجی به صورت زیر درمی‌آید

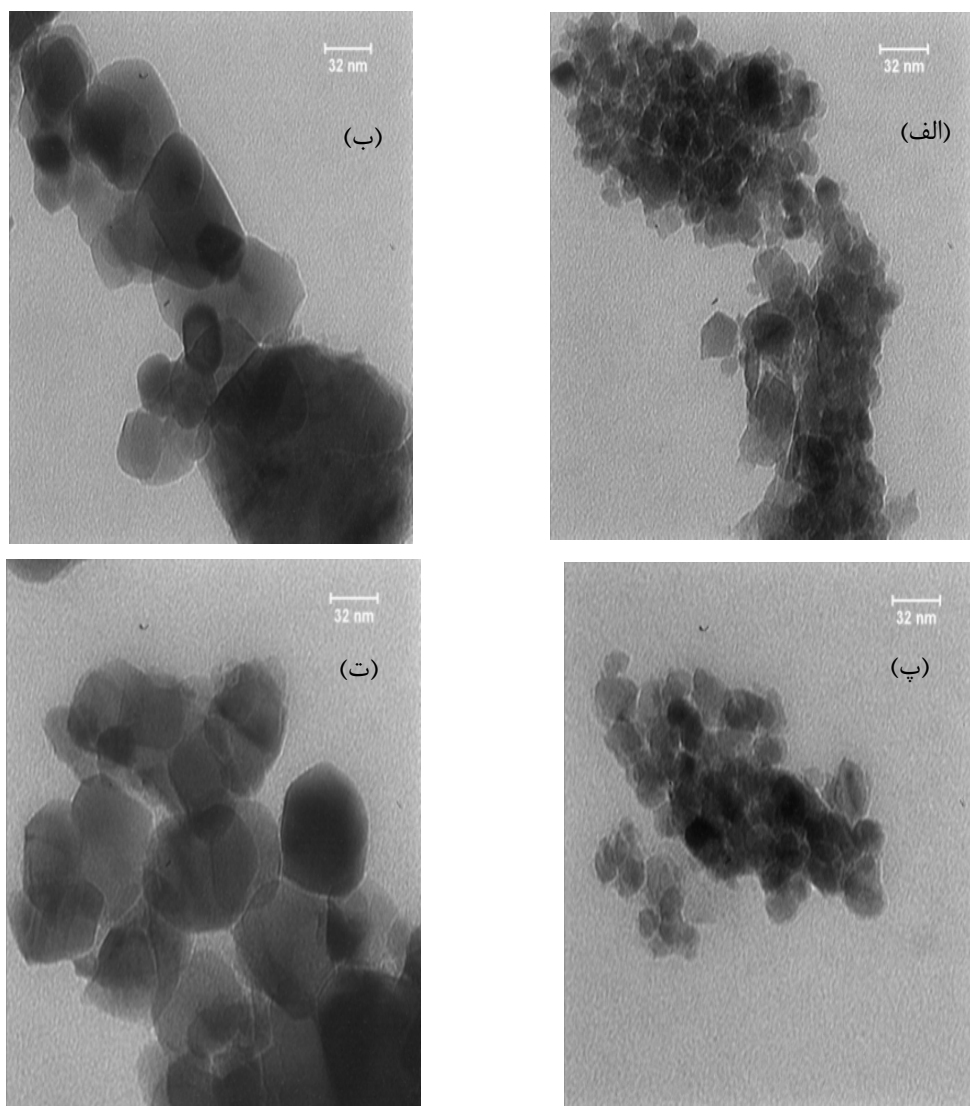
$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (5)$$

که  $R_\infty$  بازتاب نمونه مورد بررسی نسبت به یک ماده مرجع است و  $F(R_\infty)$  تابع کوبلکا-مانک  $(R_\infty = \frac{R_{sample}}{R_{spectrum}})$  تخفیف یافته نامیده می‌شود.

شیب منفی در شکل‌های ۲ الف و پ نمایانگر این است که سیستم دستخوش کرنش تراکمی است. با افزایش دمای بازپخت و غلبه فاز روتیل در نمونه‌ها، کرنش شبکه افزایش یافته و مثبت می‌شود که نشان می‌دهد که سیستم زیر کرنش کششی قرار گرفته است [۱۰، ۱۱].

تصاویر TEM نمونه‌های با ناخالصی ۱ و ۵٪ که در دماهای ۴۰۰ و ۸۰۰°C بازپخت شده‌اند در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش دمای بازپخت، اندازه ذرات افزایش می‌یابد. افزایش اندازه ذرات می‌تواند به طور مستقیم با تشکیل فاز روتیل در رابطه باشد [۱۲] که نتایج XRD نمونه‌ها (شکل ۱) نیز آن را تأیید می‌کند. پژوهشگران نشان دادند که با تشکیل بلورهای روتیل در نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم، اندازه ذرات روتیل به طور ناگهانی افزایش می‌یابد که این افزایش در دمای بازپخت ۷۵۰°C تا حدود ۸۰nm بوده است [۱۳]. از طرف دیگر با توجه به نتایج برآمده از تحلیل طیف پراش پرتو X در دمای بازپخت ۸۰۰°C، با افزایش ناخالصی کروم اندازه ذرات کاهش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد که سینتیک رشد ذرات طی بازپخت در این دما با افزایش غلظت کروم کاهش می‌یابد. از آنجا که در رشد نانوذرات احتمالاً فرآیندهای سطح غالب است، در نتیجه حضور کروم انرژی آزاد سطحی و در پی آن نیروی پیش‌برنده ترمودینامیکی برای رشد ذرات را کاهش می‌دهد [۱۴].

بررسی ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده به کروم با استفاده از تحلیل طیف بازتاب پخشی برآمده



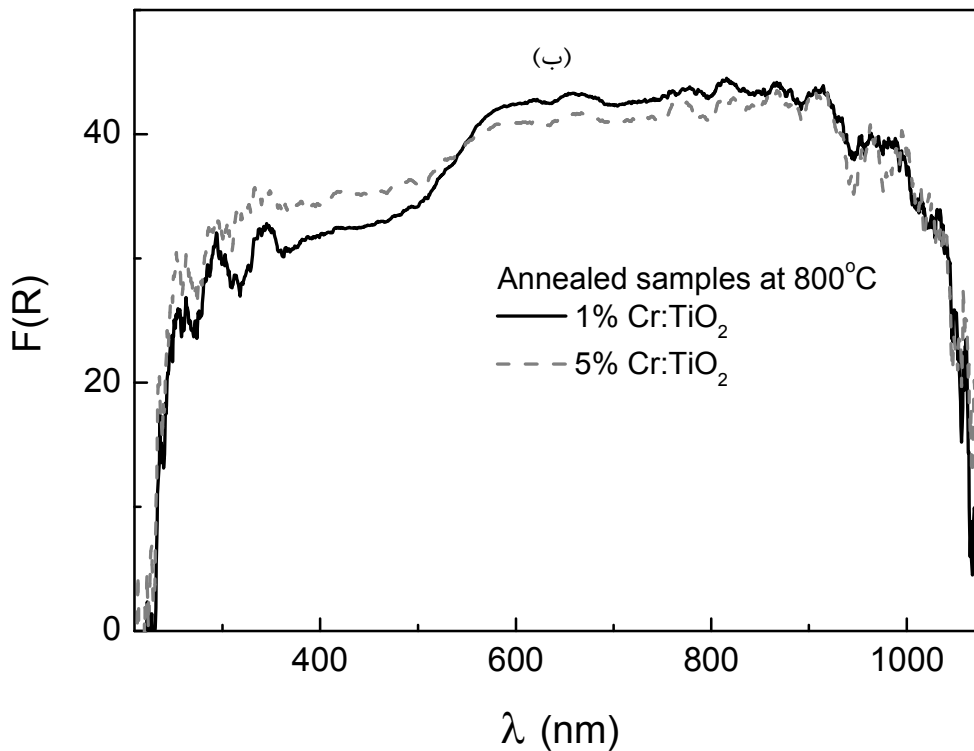
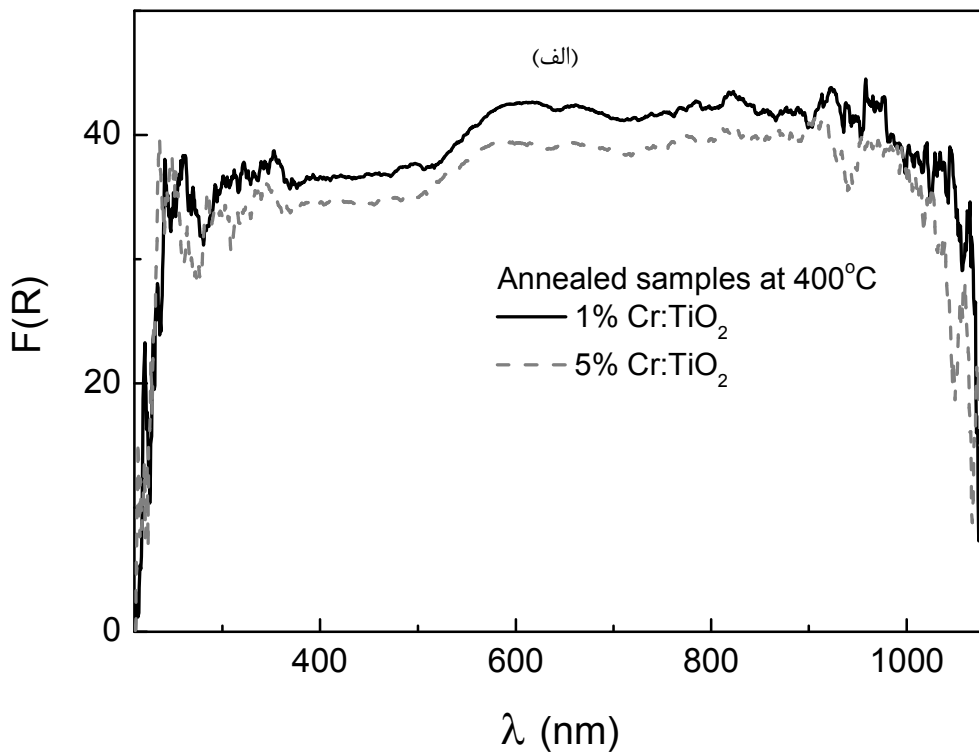
شکل ۳ تصاویر TEM نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  با ۱٪ کروم بازیخت شده در الف)  $400^\circ\text{C}$  و ب)  $800^\circ\text{C}$  و با ۵٪ کروم در دمای بازیخت پ)  $400^\circ\text{C}$  و ت)  $800^\circ\text{C}$

داده شده است. این قله در طیف‌سنجی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  نیز دیده شده است.

طیف جذبی نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش از نظر افزایش جذب در ناحیه مرئی مشابه طیف جذبی گزارش شده توسط دیگران [۱۸، ۱۷] برای نانوذرات اکسید تیتانیوم آلیایده با کروم که به روش سل-ژل تهیه شدند است، با این تفاوت که در این پژوهش، دماهای بازیخت متفاوت و بالاتر برای سنتز نمونه‌ها به کار گرفته شده و بنابراین افزایش جذب و افزایش گستره جذب در مقایسه با پژوهش‌های یاد شده مشهود است.

تابع کوبلکا-مانک دی‌اکسید تیتانیوم آلیایده با کروم در غلظت‌های ۱ و ۵٪ و در دمای بازیخت  $400^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  با استفاده از طیف‌سنجی بازتاب پخشی در شکل ۴ نمایش داده شده است. تأثیر کروم بر طیف جذبی دی‌اکسید تیتانیوم به صورت افزایش جذب دیده می‌شود. در واقع در کنار قله جذبی مربوط به  $\text{TiO}_2$  تا حدود  $400\text{ nm}$ ، جذب از  $400$  تا  $1000\text{ nm}$  نیز به طور محسوسی افزایش می‌یابد.

بررسی نتایج طیف جذبی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  آنتاز آلیایده با کروم که به روش گرمایی سنتز شده‌اند، [۷، ۱۵، ۱۶]، نشان می‌دهد که قله جداگانه‌ای در ناحیه  $600$  تا  $800\text{ nm}$  دیده می‌شود که به گذار  $d-d$   $4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$  یون‌های کروم نسبت



شکل ۴ تابع کوبلکا-مانک دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با ۱ و ۵٪ کروم در دمای بازپخت الف) ۴۰۰ °C و ب) ۸۰۰ °C.

۶۰۰ nm به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. از آنجا که در این پژوهش، نانوذرات آلاینده به کروم در دمای بازپخت بالا سنتز

دیده شده است که هنگامی که کروم درون شبکه دی‌اکسید تیتانیوم جای می‌گیرد، جذب در ناحیه ۴۰۰ تا

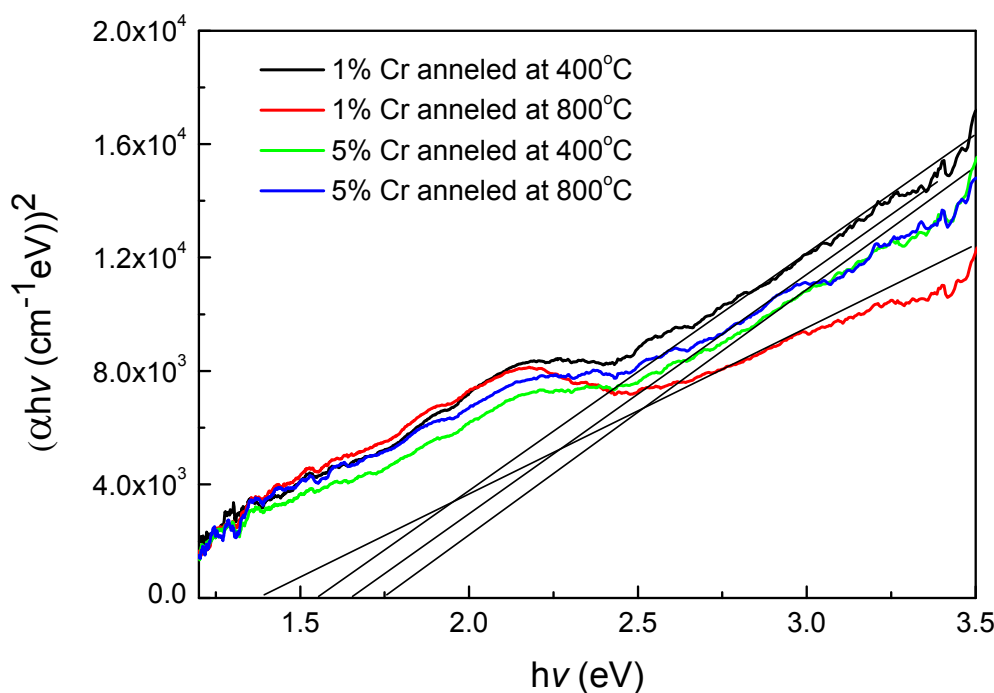
شده‌اند، دمای بالا می‌تواند منجر به نفوذ یون‌های کروم از سطح به درون حجم نانوذرات شود. علاوه بر این، هنگامی که اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد که منجر به افزایش یون‌های کروم در حالت‌های سطحی می‌شود. با بررسی طیف‌های XRD و تصاویر TEM می‌توان دریافت که نمونه‌های بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  شامل نانوذرات روتیل هستند و اندازه این ذرات نسبت به نانوذرات فاز آناتاز بزرگتر است، بنابراین هم نسبت سطح به حجم ذرات و هم میزان حضور یون‌های کروم در سطح کاهش می‌یابد و نفوذ کروم به درون حجم نانوذرات افزایش می‌یابد.

تأثیر آلیش بر ویژگی‌های اپتیکی  $\text{TiO}_2$  آشکارا به صورت افزایش لبه جذب به ناحیه مرئی مشاهده می‌شود. جابه‌جایی دیده شده لبه جذب به ناحیه مرئی با افزایش غلظت ناخالصی کروم با تغییرات رنگ نمونه‌ها از زرد به قهوه‌ای تیره همخوانی دارد. گاف انرژی با استفاده از نمودار تاک، یعنی از رسم تغییرات  $(F(R)hv)^2$  نسبت به  $hv$  به دست می‌آید که در شکل ۵ نشان داده شده است. نمودار تاک پیچیدگی‌های ساختار گاف نواری را نشان می‌دهد که در آن در کنار قله گاف انرژی، گذارهای دیگر نیز وجود دارند که احتمالاً به دلیل ترازهای انرژی ناخالصی ایجاد شده‌اند، البته انرژی گاف اپتیکی در

نمونه‌های آلیش شده به کمتر از  $2.5\text{eV}$  کاهش می‌یابد. نوار ظرفیت در دی‌اکسید تیتانیوم خالص از ترازهای  $\text{O}2\text{p}$  و نوار رسانش از  $\text{Ti} 3\text{d}$  ریشه می‌گیرد که منجر به گاف نواری حدود  $3.2\text{eV}$  می‌شود. بیشینه نوار ظرفیت برای  $\text{TiO}_2$  خالص در حدود  $2.7\text{eV}$  زیر تراز فرمی گزارش شده است که بیشینه این نوار ظرفیت در اثر آلیش با یون‌های کروم به سمت تراز فرمی جابه‌جا می‌شود [۱۵].

به دلیل تفاوت‌های ساختاری آناتاز و روتیل که ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی متفاوتی را نتیجه می‌دهد، بسیاری از پژوهشگران پیشنهاد کرده‌اند که فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم از فاز روتیل برای تجزیه ترکیبات آلی بهتر است [۱۹-۲۱]. از طرفی، فاز روتیل جرم مؤثر بالاتری نسبت فاز به آناتاز دارد و این به معنی تحرک کمتر الکترون‌ها در روتیل است که به نوبه خود می‌تواند فرآیند بازترکیب زوج الکترون حفره نوری را کندتر کند و منجر به بهبود عملکرد فوتو کاتالیزوری شود [۲۲]. از آنجا که در این پژوهش افزایش جذب در ناحیه مرئی برای دی‌اکسید تیتانیوم آلییده به کروم در فاز روتیل مشابه با فاز آناتاز است و بنا به دلایل بیان شده، می‌توان انتظار داشت که فاز روتیل نیز گزینه مناسبی برای کاربرد در فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری باشد.

گاف انرژی با استفاده از نمودار تاک، یعنی از رسم تغییرات  $(F(R)hv)^2$  نسبت به  $hv$  به دست می‌آید که در شکل ۵ نشان داده شده است. نمودار تاک پیچیدگی‌های ساختار گاف نواری را نشان می‌دهد که در آن در کنار قله گاف انرژی، گذارهای دیگر نیز وجود دارند که احتمالاً به دلیل ترازهای انرژی ناخالصی ایجاد شده‌اند، البته انرژی گاف اپتیکی در



شکل ۵ نمودار تاک برای محاسبه گاف انرژی نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  آلییده با کروم.



*Reconstruction, atomic steps, and domains*", Phys. Rev. B 63 (2001) 235402.

[6] Vargas X., Tauchert E., Marin J.-M., Restrepo G., Dillert G., Bahnemann G., "*Fe-doped titanium dioxide synthesized: Photocatalytic activity and mineralization study for azo dye*", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 243 (2012) 17.

[7] Ould-Chikh S., Proux O., Afanasiev P., Khrouz L., Hedhili M.N., Anjum D.H., Harb M., Geantet C., Basset J.M., Puzenat E., "*Photocatalysis with chromium-doped TiO<sub>2</sub> : bulk and surface doping*", Chem. Sus. Chem. (2013) 1.

[8] Khorrami G., Mousavi M., "*Effect of gelatin on structural properties of lead-free piezoelectric (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>) NbO<sub>3</sub> nanopowders synthesized by a modified sol-gel route in gelatin media*", Iranian journal of Crystallography and Mineralogy, 25 (2017) 647-654.

[9] Wiliamson G.K., Hall W.H., "*X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram*", Acta Meattal 1 (1953) 22.

[10] Maurya A., Chauhan P., Mishra S.K., Srivastava R.K., "*Structural, optical and charge transport study of rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystals at two calcination temperatures*", Journal of Alloys and Compound (2011) 8433.

[11] Prabu K.M., Perumal K.M., "*Micro strain and Morphological studies of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared via sol-gel and solvothermal method - A comparative study*", IJSRSET 1/4 (2015) 299.

[12] Zhang H., Banfield J.F., "*Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>*", J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3481.

[13] Chen Q., Liu Q., Xin Q., Cheng X., "*TiO<sub>2</sub> nanobelts – Effect of calcination temperature on optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties*", Electrochimica Acta 111 (2013) 284.

[14] Wu Q., Zheng Q., Krol R., "*Creating oxygen vacancies as a novel strategy to form tetrahedrally coordinated Ti<sup>4+</sup> in Fe/TiO<sub>2</sub> nanoparticles*", J. phys. Chem. C 116 (2012) 7219.

[15] Li R., Guoa R., He R., "*The doping mechanism of Cr into TiO<sub>2</sub> and its influence on the photocatalytic performance*", Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 20037.

[16] Loan R., Long R., "*Optical properties of anatase and rutile TiO<sub>2</sub>:Cr<sup>3+</sup> powders*", VNU

با در نظر گرفتن فرآیند تهیه آسان و افزایش جذب اپتیکی در ناحیه مرئی طیف نوری، حتی غلظت پایین آرایش نیز می‌تواند احتمال بهبود فعالیت های فوتوکاتالیزوری TiO<sub>2</sub> برای نور مرئی را فراهم آورد و بنابراین Cr:TiO<sub>2</sub> می‌تواند به عنوان یک کاندیدای مناسب برای فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری به کار گرفته شود.

#### برداشت

با توجه به نتایج ملاحظه می‌شود که ناخالصی کروم می‌تواند تأثیر به‌سزایی در افزایش طیف جذبی در ناحیه مرئی داشته باشد و منجر به عملکرد بهتر این ذرات در کاربردهای فوتوکاتالیزوری شود. از طرفی، با بررسی طیف جذبی و نتایج آمده از طیف‌سنجی XRD مشخص شد که یون‌های کروم به داخل شبکه TiO<sub>2</sub> نفوذ کرده‌اند. از آنجا که در این کار، افزایش جذب در ناحیه مرئی برای دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده به کروم در فاز روتیل مشابه با فاز آناز است و با توجه به اینکه فاز روتیل جرم مؤثر بالاتری نسبت به آناز دارد، فرآیند بازترکیب زوج الکترون حفره نوری کندتر می‌شود. بنابراین روتیل نیز می‌تواند گزینه مناسبی برای کاربرد در فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری باشد.

#### مراجع

- [1] Yang H.G., Sun H.G., Qiao S.Z., Zou S.Z., Liu G., Smith G., Cheng G., Lu G.Q., "*Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets*", Nature 453 (2008) 638.
- [2] He G.Q., Tilocca A., Dulub O., Selloni O., Diebold U., "*Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase TiO<sub>2</sub> (101)*", Nature materials 8/7 (2009) 585.
- [3] Virkutyte J., Baruwatia B., Varma R.S., "*Visible light induced photobleaching of methylene blue over melamine-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst*", Nanoscale 2 (2010) 1109.
- [4] Matsumoto Y., Murakami Y., Shono Y., Hasegawa Y., Fukumura Y., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S.Y., Koinuma H., "*Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide*", Science 291 (2001) 854.
- [5] Liang Y., Gan S., Chambers S., Altman E.I., "*Surface structure of anatase TiO<sub>2</sub> (001):*

- [20] Mohamed S.M., El-Hagary M., Althoyaib S., "Growth of undoped and Fe doped  $TiO_2$  nanostructures and their optical and photocatalytic properties", Appl. Phys. A 111 (2013) 1207.
- [21] Shirpaei A., Malekfar R., "Shift and broadening investigation of Raman active phonons of  $TiO_2$  nanocrystallites at high temperatures", Iranian journal of Crystallography and Mineralogy, 17 (2009) 472-463.
- [22] Tian B., Li C., Zhang J., "One-step preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of Cr-doped  $TiO_2$  with anatase and rutile bicrystalline phases", Chemical Engineering Journal 191 (2012) 402.
- Journal of Science: Mathematics-Physics 30 (2014) 59.
- [17] Yadav R., Kolekar T.V., Barge A.S., Thorat N.D., Delekar S.D., Kim S.D., Kim B.J., Kim B.J., "Enhanced visible light photocatalytic activity of  $Cr^{3+}$ -doped anatase  $TiO_2$  nanoparticles synthesized by sol-gel method", J Mater Sci: Mater Electron (2015).
- [18] Bae S.W., Borse P.H., Hong P.H., Jang J.S., Lee J.S., Jeong J.S., Hong T.E., Yoon J.H., Jin J.S., Kim J.S., "Photophysical properties of nanosized metal-doped  $TiO_2$  photocatalyst working under visible light", Journal of the Korean Physical Society 51 (2007) S22.
- [19] Diebold U., "The surface science of titanium dioxide", Surface Science Reports 48 (2003) 53.